

PAT-NO: JP02001216961A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001216961 A

TITLE: SILICON OXIDE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND  
LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: August 10, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJIOKA, KAZUTOSHI	N/A
ARAMATA, MIKIO	N/A
FUKUOKA, HIROFUMI	N/A
UENO, SUSUMU	N/A
FUKUDA, TAKESHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN ETSU CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000027585

APPL-DATE: February 4, 2000

INT-CL (IPC): H01M004/48, C01B033/12 , C01B033/18 , H01M004/02 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon oxide for a lithium ion secondary battery, treated with a silane coupling agent.

SOLUTION: The silicon oxide is used as a negative electrode active material for the lithium ion secondary battery, which is treated with a superior silane coupling agent. The high capacity lithium ion secondary battery is thus obtained which has reduced irreversible capacity during initial charge/discharge, improved lithium utilizing efficiency and superior initial charge/discharge characteristics.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-216961

(P2001-216961A)

(43) 公開日 平成13年 8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/48		H 0 1 M 4/48	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	Z 5 H 0 2 9
33/18		33/18	E 5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-27585(P2000-27585)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成12年 2月4日 (2000.2.4)	(72) 発明者	藤岡 一俊 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	荒又 幹夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化 学工業株式会社群馬事業所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

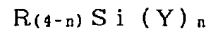
【解決手段】 シランカップリング剤で処理されたことを特徴とするリチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物。

【効果】 本発明によれば、リチウムイオン二次電池用負極活物質として優れたシランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物を負極活物質として用いることにより、初期充放電時における不可逆容量を小さくして、リチウムの利用効率を向上し、初期充放電特性に優れた高容量リチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シランカップリング剤で処理されたことを特徴とするリチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物。

【請求項2】 ケイ素酸化物が、十分なる緩和時間を設定して測定した固体NMR (29Si DD/MAS) 測定において、そのスペクトルが-70ppmを中心としたブロードなピーク(A1)と-110ppmを中心としたブロードなピーク(A2)の2つのピークに分離し\*



(但し、Rは一価の有機基、Yは一価の加水分解性基、nは1~3の整数である。)で表されるシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物。

【請求項4】 リチウムの充放電可能な正極と、リチウムの充放電可能な負極と、非水性電解質とを備えたリチウムイオン二次電池において、上記負極活物質が請求項1、2又は3記載のケイ素酸化物であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、初期充放電特性に優れた高容量のリチウムイオン二次電池用負極活物質として優れたリチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物、及びそれを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウムイオン二次電池は、充電時に正極中のリチウムが電解質を介して負極中に吸蔵され、放電時には負極中のリチウムが放出され、電解質を介して正極中に吸蔵されるという電気化学的な可逆反応を利用したものである。この電極に要求される特性としては、電極へのリチウムの吸蔵能力(容量)が放出能力(容量)より大きいこと、吸蔵サイクルでの容量劣化が少ないこと、初期充放電時における不可逆容量が少ないこと、電圧平坦性が良好であることなどである。

【0003】リチウムイオン二次電池の負極材料としては、炭素材料、TiS<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>などの遷移金属化合物、酸化錫、酸化ケイ素などのアモルファスな典型元素酸化物などが知られている。炭素材料としては、充放電可能なリチウムを結晶中に混入した黒鉛(特開昭57-208079号公報)、易黒鉛化性の球状粒子からなる黒鉛質材料(特開平4-115457号公報)、有機高分子化合物等を炭素化した擬黒鉛構造を有する炭素材料(特開昭62-122066号公報)、特定構造の炭素材料(特開昭62-90863号公報)、フルフルリ樹脂を焼成した導電性炭素材料(特開平2-66856号公報)、芳香族ポリイミド樹脂を熱処理して得られる導電性炭素材料(特開昭61-277165号公報)、フェノール樹脂を熱処理して得られる絶縁性あるいは半導※50

\*で測定され、この面積比(A1/A2)の値が0.1≤A1/A2≤1.0の範囲である一般式SiO<sub>x</sub>(但し、Xの範囲が0.8~1.9)で示されるケイ素酸化物であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物。

【請求項3】 シランカップリング剤が、下記一般式(1)

(1)

10※電性の炭素材料(特開昭61-277165号公報)、炭素粉末及び/又はバインダーがシランカップリング剤で処理された複合材(特開平8-111243号公報)などが負極材料として提案されている。これらの炭素材料では電極へのリチウムの吸蔵能力(容量)に限界(C<sub>6</sub>Liの理論容量の372mAh/g)があるので、より容量の大きな材料として、リチウム含有ケイ素酸化物を電極として用いたリチウムイオン二次電池(特開平9-7638号公報)が提案されている。

20【0004】しかし、リチウム含有ケイ素酸化物を電極として用いたリチウムイオン二次電池は、初期充放電時における不可逆容量が少なくないので、より初期充放電特性に優れた負極活物質が望まれている。

【0005】従って、本発明の目的は、リチウムイオン二次電池用電極の初期充放電時における不可逆容量を小さくして、リチウムの利用効率を向上し、初期充放電特性に優れた高容量のリチウムイオン二次電池の負極活物質として優れたリチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物、及びそれを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池を提供するものである。

30【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、これらの問題を解決するため種々の検討を行った結果、驚くことに、リチウムイオン二次電池用電極として、シランカップリング剤で表面処理されたケイ素酸化物を負極活物質として用いたところ、初期充放電時における不可逆容量が減少することを見出し、ケイ素酸化物及びシランカップリング剤についてそれらの種類、量、及び処理方法などを検討し、本発明を完成させた。

40【0007】即ち、本発明は、シランカップリング剤で処理されたリチウムイオン二次電池用ケイ素酸化物、及び、リチウムの充放電可能な正極と、リチウムの充放電可能な負極と、非水性電解質とを備えたリチウムイオン二次電池用負極活物質として優れたシランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

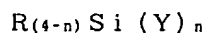
【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。まず、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質として優れたシランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物は、ケイ素酸化物をシランカップリング剤で処理す

ることにより得られる。

【0009】ここで、本発明のケイ素酸化物は、充放電によりリチウムを吸蔵放出可能なものであればよい。好ましくは、十分なる緩和時間を設定して測定した固体NMR(29Si DD/MAS)測定において、そのスペクトルが-70ppmを中心としたブロードなピーク(A1)と-110ppmを中心としたブロードなピーク(A2)の2つのピークに分離して測定され、この面積比A1/A2が0.1≤A1/A2≤1.0の範囲である一般式SiO<sub>x</sub>(但し、Xの範囲が0.8~1.9)で示されるケイ素酸化物である。

【0010】即ち、本発明者らは、リチウム含有ケイ素酸化物を電極として用いたリチウムイオン二次電池は、電極へのリチウムの吸蔵能力(容量)が大きい、初期充放電時における不可逆容量、吸蔵放出サイクルでの容量劣化、電圧平坦性などの問題があることを確認した。本発明者らは、これがケイ素酸化物の構造に起因するものと考え、種々の条件で製造したケイ素酸化物の粉末について評価、検討を行った。その結果、固体NMR(29Si DD/MAS)を用いた測定結果から、上記特定のケミカルシフトでの2つのピークが明瞭に分割して測定され、かつこのピーク面積比が一定範囲となったケイ素酸化物を負極活物質に用いることで、初期充放電時における不可逆容量が減少することを見出した。更に、ケイ素酸化物の表面構造と初期充放電特性が関連することが見出され、ケイ素酸化物の表面を制御することが初期充放電特性の鍵であると推測されたものである。

【0011】更に詳述すると、上記ケイ素酸化物は、固体NMR(29Si DD/MAS)測定において、-70ppmを中心としたブロードなピーク(A1)と-110ppmを中心としたブロードなピーク(A2)に明瞭に分割して測定され、この面積比A1/A2が0.1≤A1/A2≤1.0の範囲、好ましくは0.15≤A1/A2≤0.9、更に好ましくは0.2≤A1/A2≤0.8の範囲である活性なケイ素を含むケイ素酸化物である。この場合、一般的に当該無機化合物の固体NMR測定において、長時間の緩和時間の設定が必要であるが、本測定においては100秒以上、好ましくは500秒以上の緩和時間での測定が好ましい。なお、緩和時間の上限は特に制限されるものではないが、通常3600秒以下である。このような条件で測定したときの代表的なスペクトル及び比較として無定形二酸化ケイ素と結晶質金属ケイ素を1/1モルの割合で混合した混合物のスペクトルを図1に示すが、各ピークのケミカルシフト及び酸素分析値より、-110ppmを中心としたブロードなピークは四価のケイ素(SiO<sub>2</sub>)であり、-70ppmを中心としたブロードなピークは原子状のゼロ価\*



(但し、Rは一価の有機基、Yは一価の加水分解性基、nは1~3の整数である。)

\*のケイ素であることは明らかである。一方、ゼロ価のケイ素が十分に原子状として分散せず、ブロック状に存在した場合は、-85ppm付近にブロードなピークとして現れ、更にこの結晶化が進むと、-84ppm付近にシャープなスペクトル軸として現れる。また、このようなものは、そのX線回折測定において、結晶性ケイ素の回折線が現れる。

【0012】なお、-70ppmを中心としたブロードなピーク面積は概ね-50~-80ppm間の面積であり、-110ppmを中心としたブロードなピーク面積は概ね-90~-130ppm間の面積である。

【0013】この活性なケイ素を含むケイ素酸化物は、一般式SiO<sub>x</sub>で表され、Xの範囲は0.8~1.9である。Xの範囲が0.8より小さいと、実質的に金属ケイ素が過剰になり、結晶質及び/又はブロック状になり、活性ケイ素が含まれなくなり、好ましくない。Xの範囲が1.9より大きいと、実質的に二酸化ケイ素となり、活性ケイ素が含まれなくなり、好ましくない。より好ましくは、Xの範囲は0.8~1.6、更に好ましくは0.9~1.3である。

【0014】また、この活性なケイ素を含むケイ素酸化物は、セラミック中酸素分析装置(不活性気流下溶解法)による酸素分析値が32~50重量%であることが好ましい。

【0015】更に、この活性なケイ素を含むケイ素酸化物は、X線回折測定において、明瞭な回折線を有しないことが好ましい。X線回折測定において、明瞭な回折線を有すると、ケイ素の活性が著しく損なわれるので好ましくない。

【0016】この活性なケイ素を含むケイ素酸化物は、BET比表面積が0.5~200m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。BET比表面積が0.5m<sup>2</sup>/gより小さいと、見かけの活性が小さくなり、BET比表面積が200m<sup>2</sup>/gより大きいと、化合物の安定性や作業性が低下するおそれがある。更に好ましくは1.0~100m<sup>2</sup>/gである。

【0017】活性なケイ素を含むケイ素酸化物の製造方法としては、ケイ素を部分的に酸化する方法、二酸化ケイ素を部分的に還元する方法、ケイ素と二酸化ケイ素を物理的に原子レベルで混合する方法(メカノフュージョン)、ケイ素と二酸化ケイ素を共融・急冷する方法、及び酸化ケイ素ガスを冷却する方法などが挙げられる。好ましい製造方法は気相にて酸化ケイ素を冷却する方法である。

【0018】一方、本発明の特徴をなすシランカップリング剤としては、下記一般式(1)で表されるシラン又はその部分加水分解物が好ましく用いられる。



※【0019】ここで、Rとしては、炭素数1~12、特に1~10のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニ

ル基、アリール基、アラルキル基などの非置換一価炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（塩素、フッ素、臭素原子等）、シアノ基、オキシエチレン基等のオキシアルキレン基、ポリオキシエチレン基等のポリオキシアルキレン基、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリロキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、エポキシ基などの官能基で置換した置換一価炭化水素基、これら非置換又は置換一価炭化水素基において、酸素原子、NH基、NCH<sub>3</sub>基、NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基などが介在した基を挙げることができ、Rの具体例としては、CH<sub>3</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-などのアルキル基、CH<sub>2</sub>=CH-、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-などのアルケニル基、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-などのアリール基、ClCH<sub>2</sub>-、ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>(O)CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-（但し、CH<sub>2</sub>(O)CHCH<sub>2</sub>はグリシジル基を示す）、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>-、HSCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、NH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-などが挙げられる。好ましいRとしては、γ-グリシジルオキシプロピル基、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、γ-アミノプロピル基、γ-シアノプロピル基、γ-アクリロキシプロピル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-ウレイドプロピル基などである。

【0020】Yとしては、-OCH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>などのアルコキシ基、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などのアミノ基、-Cl、-ON=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>などのオキシミノ基、-ON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などのアミノオキシ基、-OCOCH<sub>3</sub>などのカルボキシ基、-OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>などのアルケニルオキシ基、-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>などが挙げられる。これらはすべて同一の基であっても異なる基であってもよい。好ましいYとしては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロペニルオキシ基などである。

【0021】nは1～3の整数であり、好ましくは2又は3であり、より好ましくは3である。

【0022】シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-シアノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。シランカップリング剤は単一でもよいし2種類以上

を混合してもよい。また、部分的に縮合してオリゴマー化したものでもよい。

【0023】シランカップリング剤の量は特に限定されないが、使用するケイ素酸化物粉末100重量部に対して0.01～20重量部が好ましい。但し、この量は、使用するシランカップリング剤の種類と使用するケイ素酸化物粉末の比表面積に依存し、使用するシランカップリング剤の分子量が大きいときはより多めに、使用するケイ素酸化物粉末の比表面積が大きいときはより多めに用いる必要がある。

【0024】シランカップリング剤をケイ素酸化物粉末に処理する方法は特に限定されないが、例を挙げれば、シランカップリング剤を予め希薄な水溶液にし、その水溶液にケイ素酸化物粉末を添加して混合し、その後、濾過、乾燥する方法である。このとき、シランカップリング剤の加水分解を促進するために、CH<sub>3</sub>COOH、NH<sub>3</sub>、テトライソプロポキシチタン、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル酸錫などの加水分解を促進する触媒を触媒量加えることは任意とされる。また、シランカップリング剤を予め比較的濃い水溶液に調製し、その水溶液をメタノールなどの有機溶剤に添加した処理液を調製し、この処理液にケイ素酸化物粉末を添加して混合し、その後、濾過、乾燥する方法を用いることも可能である。

【0025】本発明のリチウムイオン二次電池は、上記シランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物を負極に用い、リチウムの充放電可能な正極と、リチウムの充放電可能な負極と、非水性電解質とを備えたリチウムイオン二次電池である。

【0026】このリチウムイオン二次電池用の負極の製造方法は、特に限定されないが、例を挙げれば、シランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物、導電材及びバインダーを均一に混合した後で加圧成形する方法や、シランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物、導電材及びバインダーを有機溶剤などに溶かしてペースト状としてこれを集電体上に塗布し、乾燥してプレスする方法などである。集電体としては、電極活物質及び非水性電解質液に対して電気化学的に安定な導体であれば特に限定されないが、例を挙げれば、コバルト、鉄、ニッケル、チタン、マンガン、タングステン、バナジウム、ニオブ、銅、アルミニウム及びこれらの合金などである。

【0027】本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる正極材料は、リチウムを含有する化合物であればよく、好ましくは層状岩塩構造(αNaFeO<sub>2</sub>構造)を持つコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル構造を持つマンガン酸リチウムなどのリチウム含有酸化物である。このリチウムイオン二次電池用の正極の製造方法は、特に限定されないが、上記した負極の製造方法を用いることができる。集電体としては、電極活物質及び非水性電解質液に対して電気化学的に安定な導体で

あれば特に限定されないが、例を挙げれば、コバルト、鉄、ニッケル、チタン、マンガン、タングステン、バナジウム、ニオブ、銅、アルミニウム及びこれらの合金などである。

【0028】本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる導電材は、ケイ素酸化物含有複合体に導電性を付与するためのものであり、導電性があり、使用する非水性電解質や正極や負極での電位に対する耐性を有するものであればよく、特に制限されないが、例えばグラファイト、アセチレンブラック、カーボンなどの導電性炭素、10 材、金、銀、銅などの金属材料や金メッキシリカ微粒子、銀メッキシリカ微粒子、銅被覆アルミナ微粒子などの導電性複合材料が挙げられる。導電材の形状は、ケイ素酸化物と均一に混合されるものであれば特に限定されないが、例を挙げれば、微粒子、ウィスカー状、微粉末などである。導電材の大きさは、特に限定されないが、例を挙げれば、微粒子であれば直径1〜500 $\mu$ mが好ましい。該導電材の量は、使用するケイ素酸化物100重量部に対して1〜200重量部が好ましい。

【0029】本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる結着剤は、ケイ素酸化物を結着するためのものであり、結着効果があり、使用する非水性電解質や正極や負極での電位に対する耐性を有するものであればよく、特に制限されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。該結着剤の量は、使用するケイ素酸化物100重量部に対して0.1〜100重量部が好ましい。

【0030】本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる非水性電解質は、リチウムイオンを伝導させるためのものであり、例えばリチウム塩を高誘電率の媒体に溶解させた非水性電解質液、高分子固体電解質、無機固体電解質などが挙げられる。リチウム塩の例を挙げれば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などである。高誘電率の有機溶剤は、リチウム塩を溶解して電気伝導性を与え、使用する電極剤に対して安定なものであれば特に限定されないが、例を挙げれば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどがあり、単一の溶剤を用いてもよいし、2種類以上の溶剤を混合してもよい。高誘電率の高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリエチレンオキシドイソシアナート架橋体、ポリ(メトキシエトキシエトキシドホスファゼン)、メチルシロキサン-エチレンオキシド共重合体、ポリ( $\beta$ -プロピオラクトン)、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸オリゴエチレンオキシド)、ポリ(エチレンオキシド)=グラフト=ポリ(メタクリル酸メチ

ル)、ポリ(フッ化ビニリデン)などが例示される。これらは単一の高分子を用いてもよいし、2種類以上の高分子を混合してもよい。相溶性の悪い高分子を混合する際、相溶化剤を添加することは任意とされる。更に、クラウンエーテル、ポリ(エチレングリコール)、プロピレンカーボネートのような高誘電率の化合物を添加してもよい。無機固体電解質としては $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ などが例示される。

【0031】本発明のリチウムイオン二次電池においては、電極の接触を防止し、非水性電解質を保持し、リチウムイオンを通過できる機能を有するセパレータを用いることができる。セパレータの材質は特に限定されないが、例を挙げれば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂などである。セパレータの構造は特に限定されないが、例を挙げれば、多孔質フィルム、不織布、織布などである。セパレータの厚さは特に限定されないが、10〜200 $\mu$ mが好ましく、20〜50 $\mu$ mがより好ましい。セパレータは、シャットダウン機構を有するものが安全性の点から見て好ましい。

【0032】本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されないが、例を挙げれば、円筒状、箱型、コイン型、ボタン型、ペーパー型、カード型などである。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、リチウムイオン二次電池用負極活物質として優れたシランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物を負極活物質として用いることにより、初期充放電時における不可逆容量を小さくして、リチウムの利用効率を向上し、初期充放電特性に優れた高容量リチウムイオン二次電池を提供することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0035】〔実施例1〕シランカップリング剤として $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン50%メタノール溶液(信越化学工業(株)製、商品名KBM585)200重量部を純水100重量部に溶解した水溶液を調製した。この水溶液1重量部をメタノール100重量部に溶解した処理液を調製した。この処理液100重量部に、BET比表面積25 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径7 $\mu$ m、セラミック酸素分析装置(不活性気流下溶融法)による酸素分析値37.5wt%、固体NMR(29Si DD/MAS)測定において、そのスペクトルが $\gamma$ -70ppmを中心としたブロードなピーク(A1)と $\gamma$ -110ppmを中心としたブロードなピーク(A2)の2つのピークに分離して測定され、この面積比A1/A2が0.6であるケイ素酸化物粉末100重量部を添加し、1時間機械的攪拌を行い、十分に混合した。ケイ素

酸化物粉末を篩過し、真空乾燥機で150℃で一晩乾燥し、シランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物粉末を得た。

【0036】次に、このシランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物粉末100重量部と、導電材としてグラファイト100重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとN-メチルピロリドンの混合物20重量部(N-メチルピロリドン50重量%)を混練し、その一部をステンレス製メッシュに塗布圧着し、真空乾燥機で150℃で一晩乾燥し、シランカップリング剤で処理された

ケイ素酸化物粉末を含む電極を得た。  
【0037】ここで得られた電極のリチウム充放電特性を評価するために、対極にリチウム箔を使用し、非水性電解質として六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの1/1混合液に1モル/Lの濃度で溶解した非水性電解質溶液を用い、セパレータに厚さ30μmのポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池を作成した。作成したリチウムイオン二次電池は、一晩室温で放置した後、二次電池充放電試験装置(株)ナガノ製を用

いて充放電試験を行った。試験前の開回路電圧は4.0\*

\*Vであった。次に、定電流0.1mAにて電圧が0.00Vになるまで電極中にリチウムの吸蔵(充電)を行った後、定電流0.1mAにて電圧が3.0Vになるまで電極からリチウムイオンの放出(放電)を行い、シランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物粉末を含む電極を評価した。結果をケイ素酸化物粉末1gあたりの容量に換算したものを表1に示す。

【0038】〔実施例2〕実施例1において、シランカップリング剤としてγ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名KBM403)100重量部とした以外は実施例1と同様にして、シランカップリング剤で処理されたケイ素酸化物粉末を含む電極を得た。この電極のリチウム充放電特性を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0039】〔比較例1〕実施例1において、シランカップリング剤を用いない以外は実施例1と同様にして、ケイ素酸化物粉末を含む電極を得た。この電極のリチウム充放電特性を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	シランカップリング剤	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)
実施例1	γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン	1450	900	550
実施例2	γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	1450	850	600
比較例1	なし	1550	770	780

【0041】〔参考例1〕金属ケイ素粉末と無定形二酸化ケイ素粉末を1/1モルの割合で混合した混合物を0.1 Torrの減圧雰囲気下、1400℃に加熱保持し、酸化ケイ素蒸気を発生させた後、この酸化ケイ素蒸気を300℃の温度域で冷却析出させてケイ素酸化物を得た。次に、析出させたケイ素酸化物について、固体NMR(29Si DD/MAS)測定、酸素含有量測定、BET比表面積測定を行った。固体NMRスペクトルを図2に示す。得られたスペクトルは、-70ppmのピークと-110ppmのピークに明瞭に分離されたものであり、その時のA1/A2比は0.60であり、酸素含有量は36.2wt%、BET比表面積は35.6m<sup>2</sup>/gの一般式SiO<sub>x</sub>(X=1.0)で示され、X線回折によるピークをもたない非晶質粉末であった。なお、緩和時間は3600秒とした。

※

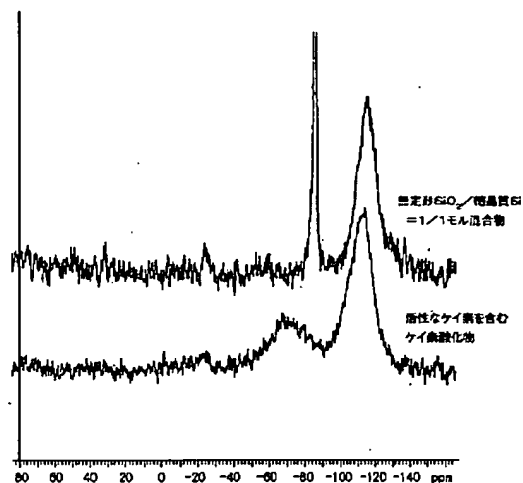
30※【0042】〔参考例2〕析出温度を400℃とした他は参考例1と同じ条件で、窒化ケイ素粉末を製造した。得られたケイ素酸化物の固体NMRスペクトルを図2に併記する。スペクトルは、-70ppmのピークと-110ppmのピークに明瞭に分離されたものであり、その時のA1/A2比は0.18であり、酸素含有量は45.2wt%、BET比表面積は77.3m<sup>2</sup>/gの一般式SiO<sub>x</sub>(X=1.45)で示され、X線回折によるピークをもたない非晶質粉末であった。

【図面の簡単な説明】

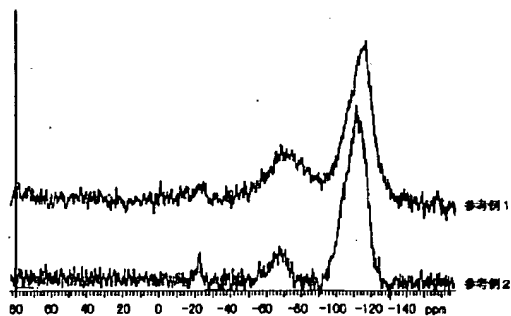
40【図1】活性なケイ素を含むケイ素酸化物及びSiO<sub>2</sub>/Si混合物の固体NMRスペクトルである。

【図2】参考例に係るケイ素酸化物の固体NMRスペクトルである。

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 福岡 宏文  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(72)発明者 上野 進  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

(72)発明者 福田 健  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G072 AA24 AA25 GG02 HH01 HH14  
HH29 HH30 QQ06 TT30 UU30  
5H029 AJ02 AJ03 AK00 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ03  
BJ04 HJ02 HJ13  
5H050 AA02 AA08 BA17 CA00 CB02  
GA11 HA02 HA13 HA20